

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Yoshiaki HIRANO et al. : **Confirmation No. 9550**
Serial No. 10/626,573 : **Attn: BOX MISSING PARTS**
Filed July 25, 2003 : **Attorney Docket No.2003_1020A**
AROMATIC ETHERS AND PROCESS
FOR PRODUCING AROMATIC ETHERS :

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEES FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975


Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the dates of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-217744, filed July 26, 2002, Japanese Patent Application No. 2002-247284, filed August 27, 2002, Japanese Patent Application No. 2003-100529, filed April 3, 2003, Japanese Patent Application No. 2003-122646, filed April 25, 2003, and Japanese Patent Application No. 2003-159516, filed June 4, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of said Japanese Patent Application are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Yoshiaki HIRANO et al.

By 
Michael R. Davis
Registration No. 25,134
Attorney for Applicants

MRD/jmj
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
May 19, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 2 6 日
Date of Application:

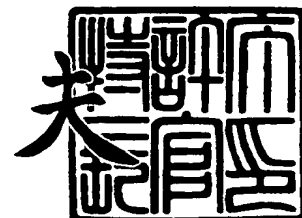
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 1 7 7 4 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 1 7 7 4 4]

出 願 人 株式会社日本触媒
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 K0008853

【提出日】 平成14年 7月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 43/23

【発明の名称】 フェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール
類の製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 山本 浩史

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 久保 貴文

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

 【代表者】 柳田 浩

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008291

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多価フェノール類とオキシラン化合物を反応させ、フェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類を製造する方法であって、アニオン交換樹脂を触媒として用いることを特徴とするフェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類の製造方法

【請求項 2】 請求項 1 において、反応温度が 80℃以上であることを特徴とするフェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類の製造方法

【請求項 3】 請求項 1 の製造方法において、溶媒を使用して反応させ、かつ該溶媒を反応工程と、該反応工程の後で実施する再結晶工程の両工程で共通に使用することを特徴とするフェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類の製造方法

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、多価フェノール類とオキシラン化合物から対応するフェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類を製造する方法に関する。

【0002】**【従来技術】**

フェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類は、分子内にフェノール性水酸基とアルコール性水酸基を有するため、各種用途に利用されている。フェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類は、グリコールエーテルの一種であり高沸点であるがゆえに作業環境に優れた溶媒である。また、アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基を有するため、各種化学品の重要な原料となっている。

【0003】

フェノール性水酸基が殺菌作用をもつことから、香粧品分野や医薬品分野で使

用されており、例えば、安全性の高い皮膚外用剤として有用であることが示されている。さらに、良好な解像度、焦点深度、現像性を有しかつ感度、レジストパターン断面形状、および保存安定性にすぐれた集積回路作成用レジスト組成物としての用途や、カチオン電着塗料組成物としての用途も知られている。

【0004】

フェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類の合成方法としては、触媒の存在下、多価フェノール類にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのオキシラン化合物を付加させる方法が知られている。具体的には、鉄イオンなど遷移金属イオンの存在下に、多価フェノール類であるカテコールとオキシラン化合物であるエチレンオキサイドとを反応させる方法が開示されている（オランダ特許 6600198 号）。しかしながら本発明者等の検討によると、この方法では、触媒である遷移金属イオンによって反応系内に存在する微量の酸素が原料のカテコールを酸化させ、キノン類を生成しやすいことがわかった。このようなキノン類はフェノール類といわゆるキンヒドロロン類を形成し着色の原因となるため、反応後の精製工程への負担が大きくなり、工業的に有利な方法ではない。一般にキンヒドロロンとは多価フェノールであるヒドロキノンとその酸化生成物である *p*-ベンゾキノンからなる分子化合物のことであるがここでいうキンヒドロロン類とは多価フェノール類とその酸化生成物であるキノン類からなる分子化合物をさす。

【0005】

また、特公昭 54-1291 号公報ではハロゲン化第 4 アンモニウム化合物、ハロゲン化第 4 ホスホニウム化合物を用いて多価フェノール類にエチレンオキサイドを付加する方法が開示されている。しかしながら本発明者等の検討によると、この方法では選択的にフェノール性水酸基を有するフェノキシエタノール類を合成することが困難であり、また触媒が低分子であるために反応終了後の反応粗液から触媒を分離することが困難であり、工業的に有利な方法ではないことがわかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記の課題を解決するために鋭意検討して、本発明者らは、多価フェノール類とオキシラン化合物を原料として、選択的にフェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類を合成する方法を完成するに至った。かつ目的とする化合物を経済的に有利に分離する方法を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、多価フェノール類とアルキレンオキサイドを反応させて選択的にフェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類を製造する方法において、アニオン交換樹脂を触媒として使用する方法を見出した。アニオン交換樹脂を触媒とすることで、不純物の生成を抑制し、目的とするフェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類を選択的に得ることができる。また、アニオン交換樹脂を触媒として用いることで、広く反応条件を選択することができ（例えば、実質的に水を使用しない反応条件でも反応が行なえる）、廃水を少なくすることが可能である。またアニオン交換樹脂が固体である場合には、目的とする化合物と触媒を容易に分離することができ、繰り返し使用することができる。また反応温度が80℃以上である場合には、工業的により有利に目的とする化合物を得ることができる。また、溶媒を使用して反応させる場合には、該溶媒を反応工程と、該反応工程の後で実施する再結晶工程の両工程で共通に使用することで、目的とする化合物を経済的に有利に得ることができる。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下本発明について詳細に説明する。

原料は固体、液体どちらであっても使用でき、荷姿、純度ともに制限されない。原料である多価フェノール類は、分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する芳香族化合物をいう。芳香族化合物とは、芳香環を有する化合物をいい、芳香環とはベンゼン環、ナフタレン環、複素環などがあげられる。具体的には、たとえばカテコール、レゾルシノール（レゾルシン）、ハイドロキノン、ピロガロールなどがこれに相当する。その他に、たとえばカルボニルJ酸、1,4-ジヒドロキシアントラキノン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、

2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,5-トリメチルヒドロキノン、ビス (3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、2-*t*-ブチルヒドロキノン、プロトカテキュ酸、フロログルシノール、没食子酸ラウリル、ロイコ-1,4-ジアミノアントラキノン、ロイコ-1,4-ジヒドロキシアントラキノン、(R)-1,1'-ビ-2-ナフトール、(S)-1,1'-ビ-2-ナフトール、シトラジン酸、2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール) 、2,2'-メチレンビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール) 、4,4'-チオビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール) 、4,4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール) 、3,9-ビス (1,1-ジメチル-2 (β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ) エチル) 2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、1,1,3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼンなどがこれに相当する。

【0009】

また高分子系フェノール類としてはたとえばこの他にポリフェノール、ノボラック樹脂、レゾール樹脂などがあげられる。アトラノリン、クロルアセチルピロカテキン、アドレナロン、アドレナリン、アトロメンチン、アポモルフィン、アリザリン、アリザリンS、アルミノン、アントラキノン染料 (建て染め紫) 、ウスニン酸、ウルシオール、デヒドロウルシオール、エキノクロム、エモジン、エリオクロムブラックT、エリトリン、アントラヒドロキノン、オルシン、オルセリン酸エステル、カテキン、エピカテキン、カルタミン、イソカルタミン、キニザリン、クルクミン、ケルメス酸エステル、コクラウリン、酸性アントラキノン染料 (アリザリンサフィロールBなど) 、酸性媒染染料 (ダイヤモンドブラックF、クロムファストネビーブルB、パラチンファストブルーなど) 、シアニジン、ジヒドロフェニルアラニンエステル、シリングジン、ジロホール酸エステル、没食子酸エステル、スチルベストール、タンニン酸エステル、チロン、デルフィニジン、ビスフェノールA、ビタミンP、 α -ビナフトール、 β -ビナフトール、 γ -ビナフトール、ピロガロール、フェニルフルオロン、フェノールレッド、フルオレセイン、プルプリン、プルプロガリン、プルプロキサントニン、フロログ

ルシン、フロリジン、ヘキシルレゾルシン、ヘキセストロース、ヘマトキシリン、ペラルゴニジン、ホモゲンチジン酸エステル、ポリポル酸、モリン、レカノール酸などが含まれる。

【0010】

一方の原料であるオキシラン化合物は、分子内に一つ以上のエポキシ環を有する化合物をいう。たとえばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、2, 3-ブチレンオキサイド、ペンチレンオキサイドなどの脂肪族アルキレンオキサイド、スチレンオキサイドなどの芳香族アルキレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイドなどが好適である。これらの中でも炭素数が2～4の脂肪族アルキレンオキサイドすなわちエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、2, 3-ブチレンオキサイドが好ましい。

【0011】

本発明においては、多価フェノール類とアルキレンオキサイドを反応させる際、溶媒を用いても良く、用いなくても良い。溶媒を用いる場合には、溶媒は水溶媒、有機溶媒、これらの混合溶媒が使用できるが、フェノール類を含む廃水は、活性汚泥処理が困難であるために水以外の溶媒を使うことがより好ましい。具体的には、炭素数1～6のアルコール類、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、炭素数3～6のグリコールエーテル類、例えばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、炭素数2～6のエーテル類、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサンなどがあげられる。また、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのケトン類などがあげられる。

【0012】

また、これらの溶媒の中でも、反応工程と、該反応工程の後で実施する再結晶工程の両工程で、共通に使用できる溶媒を用いることが好ましい。そのような溶媒を用いることで、経済的に有利に目的物を得ることができる。具体的には、芳

香族炭化水素類、総炭素数 3～10 のケトン類が好ましく、さらに具体的にはトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトンなどが好ましい。

【0013】

本発明で得られるフェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類とは、単一分子内にフェノール性水酸基、および置換されていてもよい β -ヒドロキシエトキシ基を有する芳香族化合物であってベンゼン環、ナフタレン環、複素環からなる化合物を含む。

【0014】

本発明で触媒として用いるアニオン交換樹脂とは、アニオン交換能を有する高分子化合物をいう。これは反応溶媒に溶解していてもよく、また溶解せずに固体であってもよい。反応選択率の面から、固体のアニオン交換樹脂を触媒として用いることが好ましい。また、反応後触媒を分離し繰り返し使用するためには、固体となりうるものが好ましい。

【0015】

本発明において触媒として用いられるアニオン交換樹脂は、主鎖およびアニオン交換基を必須とし、さらに架橋部位を有するものが好ましい。アニオン交換基としては、3級のアミン、4級アンモニウム塩、3級のホスフィン、または4級ホスホニウム塩構造が挙げられ、その中でも4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩構造が好ましい。さらには、耐熱性が高い構造であることが好ましく、具体的には以下の2構造が好ましい。

【0016】

すなわち、1つ目の構造としてはアニオン交換基が環状構造であるものであり、環状構造の形態としては、5員環、6員環などであることが好ましく、5員環であることがより好ましい。とくに4級アンモニウム塩の場合は、ピペリジン骨格、およびピリジン骨格を有していることが好ましい。このような環状4級アンモニウム塩構造を有するイオン交換樹脂を容易に形成させる点において、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドにより合成されることがより好ましい。

【0017】

また、2つ目の構造としては、アニオン交換基が炭素数4個以上のアルキレン鎖を介して主鎖に結合されているものであり、具体的には市販のダイアイオンTSA1200（三菱化学社製）が挙げられる。

【0018】

また、上記記載の4級アンモニウム塩や4級ホスホニウム塩は陽イオン化したヘテロ原子と対をなす陰イオンを有する。本発明におけるアニオン交換樹脂の初期の陰イオン種は、特に限定されるものではない。たとえば水酸化物イオン、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン化物イオン、有機酸のアニオン（カルボン酸アニオン、フェノキシアニオン類など）、あるいは無機酸のアニオンなどがあげられる。無機酸のアニオンとは硫酸イオン、亜硫酸イオン、亜硫酸水素イオン、亜リン酸イオン、ホウ酸イオン、シアン化物イオン、炭酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン、りん酸イオン、リン酸水素イオン、メタレートイオン（たとえばモリブデン酸イオン、タングステン酸イオン、リントングステン酸イオン、メタバナジン酸イオン、ピロバナジン酸イオン、水素ピロバナジン酸イオン、ニオブ酸イオン、タンタル酸イオンなど）などがあげられる。好ましくは有機酸のアニオン、水酸化物イオン、ハロゲン化物イオンがあげられる。

【0019】

アニオン交換樹脂としては、低分子アニオン交換樹脂、高分子アニオン交換樹脂ともに用いることができる。低分子のアニオン交換樹脂としては、反応後触媒を分離し繰り返し使用するために分子量は500以上であり、より好ましくは1,000以上である。

【0020】

本反応は種々の反応形態で実施できる。例えばバッチ方式でおこなっても良いし、連続方式で行っても良い。連続方式の場合は触媒を反応釜内に懸濁させることもでき、触媒を固定床として反応原料を通過させることで反応を進行させることもできる。また本発明において原料は、反応中に均一に混合していても良いし、反応できる状態にある限り2層に分離していてもよい。

【0021】

原料仕込量、触媒量、溶媒量、反応時間、および反応温度は、特に制約される

ものではないが、具体的には、原料仕込みは原料である多価フェノール類が有するフェノール性水酸基に対して0.1～2.0モル倍のオキシラン化合物である場合が好ましく、また経済性の観点からは0.1～1.0であることが好ましい。さらに好ましくは0.5～0.6であることが好ましい。触媒量は反応液全体積（触媒を含む）に対して、1～70体積％であるのが好ましく、さらに好ましくは5～30体積％である。溶媒を使用する場合は、溶媒量は、原料である多価フェノール類に対して0～5重量倍加えるのが好ましく、さらに好ましくは0～2.5重量倍である。反応温度は50～150℃が好ましく、さらに好ましくは80～120℃である。反応時間は生産性を考えた場合、1～24時間であるのが好ましく、さらに好ましくは1～12時間である。

【0022】

付加反応後は、用途に応じて混合物のままで使用することもできるし、必要に応じてフェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類のみを蒸留、抽出、再結晶などの一般的な方法により分離して使用することができる。また原料である多価フェノール類のみを蒸留、抽出、再結晶などの方法で分離してもよい。触媒を用いることによって原料である多価フェノールを転化させ実質的に非存在とし、副生成物を一般的な方法により分離してもよい。

【0023】

蒸留の方法としては、減圧蒸留、水蒸気蒸留、分子蒸留、抽出蒸留などがあげられるがこれには限定されない。また再結晶の方法としては、①反応終了後の粗製液を冷却する、②粗製液に目的物の貧溶媒を加える、③溶媒を留去する、などの方法があり、これらを単独、または組み合わせて実施できる。

【0024】

この中で、溶媒を使用して反応し、かつ該溶媒を反応工程と再結晶工程の両工程で共通に使用する方法は、溶媒の損失や溶媒回収にかかる費用が少なく、目的物を経済的に有利に得られるためより好ましい。ここでいう溶媒を共通に使用するとは、反応工程で得られた反応粗製液に別の溶媒を加えないことをいう。たとえば反応工程で得られた反応粗製液を実質的にそのまま再結晶工程で使用するあるいは反応工程で使用したものと同一種の溶媒を加えて再結晶工程で使用するこ

とをいう。

【0025】

この場合、反応工程で用いる溶媒の全部、または一部が再結晶工程に使用されていけば良い。また、反応後の液から固体触媒を除去した粗製液、反応後に溶媒を除去して得られた析出物（組成物）、粗製物をさらに再結晶、抽出、乾燥などの、より純度を高める精製操作によって精製したもの（製品）が好ましい。

【0026】

製造されたフェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類は、用途により使用上問題がなければ、その範囲において反応終了後の反応混合物に含まれる原料、その他の不純物を含んだものを製品として使用できる。本発明では触媒としてアニオン交換樹脂を使用するので、得られる粗製品および製品には不純物である金属やハロゲンが少なくでき、実質的に金属やハロゲンを含まない製品が製造可能である。具体的には金属および/またはハロゲンの含有量が50 ppm以下のものが得られる。より好ましくは金属および/またはハロゲンの含有量が10 ppm以下のものが得られる。また本発明では触媒としてアニオン交換体を使用しているので効率よく目的とする製品が得られるから純度の高い目的化合物が得られる。好ましくは目的とする化合物1 gあたり6 mmol以上のフェノール性水酸基を有する。上記のようにして得られたフェノキシエタノール類は、その用途に応じて単独で、あるいは他の成分と混合して使用することができる。

【0027】

フェノキシエタノール類の輸送の形態に関しては、前記の粗製物、製品に希釈剤、安定剤などを加えたものとして輸送することができる。また、保存の形態に関しては、前記の粗製物、製品に希釈剤、安定剤などを加えて保存することができる。

【0028】

触媒として使用するアニオン交換樹脂はその形態を問わない。反応系において均一に溶解していてもよく、またスラリーあるいは固体であってもよい。固体の場合は反応終了後の反応粗製液と容易に分離することができる。また固体の場合は、繰り返し使用することができ、反応系に懸濁させてもよく、また固定床とし

て使用してもよい。固体の例としては、顆粒、粒子、粉末、あるいは支持体に担持したものがあげられる。

【0029】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0030】

触媒合成例

以下に、本発明で触媒として用いた樹脂Aの調製法を示す。樹脂Aはアニオン交換樹脂である。まず、1リッターのセパラブルフラスコにトルエン350mlと流動パラフィン50mlとを仕込み、ソルビタンpalmitate 0.07gおよびエチルセルロース0.21gを添加・溶解し、分散媒とした。一方、65重量%のジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DADMAC) 水溶液41.8gと架橋剤のN, N, N', N'-tetraarylジピペリジルプロパニウムジクロリド (TADPPC) 8.3gおよび水5.4gを混合溶解し、モノマー溶液とした。さらに、重合開始剤のV-50、0.32gと水3.5gとを混合した溶液を調製し、モノマー溶液に添加した。架橋剤のTADPPCとは、1, 3-ジ(4-ピペリジル)プロパンにアリルクロリドを付加し、テトラアリル化した化合物である。

【0031】

次に、モノマー溶液を攪拌しながら分散媒に添加し、55℃で4時間、60℃で16時間、さらに92~95℃で6時間反応させた。その後、生成した粒子をろ過により分離し、トルエン600mlで1回、さらにメタノール800mlで3回洗浄し、真空乾燥させて乾燥粒子36.2gを得た。得られた粒子を樹脂Aとした。

【0032】

実施例1

カテコール (CC) へのエチレンオキシド (EO) の付加反応を行った。すなわち、ガス供給管、および攪拌装置を備えた500mlのオートクレープに、C

C100g、溶媒としてメチルセロソルブ200g、および触媒としてアニオン交換樹脂の樹脂Aを14g投入し、密閉した。続いて、脱気操作により液中の溶存酸素を除き、さらに気相部を窒素置換し、加圧した。次に、内温を100℃に昇温し、ガス供給管を通してEO44gを30分間かけて添加した。さらに内温を100℃に保持し、熟成を行った。反応の分析は、ガスクロマトグラフィー（GC）で行った。EOの添加を開始してから3.5時間経過した時点で、原料のCCは88%反応し、生成物中に占める目的物（CCのEO1付加物＝ β -(2-ヒドロキシフェノキシ)エタノール）の反応選択率は82%（GCエリア比）であった。

【0033】

実施例2

溶媒をトルエンに変更して、実施例1と同様に反応を行った。反応結果を表1に示す。

さらに反応終了後、100℃を保ったまま反応液を加圧ろ過にかけ、樹脂Aと反応液を分離した。得られた反応液を室温で静置し、放冷したところ、白色の固形物が析出した。この固形物の組成は、CC0.6重量%、CCのEO1付加物96.8重量%、CCのEO2付加物2.6重量%であり、その収量は85gであった。

【0034】

実施例3～5

各種条件を変更して、実施例1と同様に反応を行った。反応条件、および反応結果を表1に示す。ただし、実施例4および5においては、エチレンオキシドの添加時間を3時間にした。

【0035】

実施例6

実施例1で用いた樹脂Aを減圧ろ過により反応液と分離して回収した。次に、樹脂Aを300mlのメタノールで洗浄して真空乾燥にかけ、乾燥させた。続いて、得られた回収樹脂を触媒として実施例1と同様に反応を行い、触媒の再利用実験を行った。表1に示したように、大きな活性低下は認められず、触媒は再利

用できることがわかった。

【0036】

実施例 7

カテコール (CC) へのプロピレンオキシド (PO) の付加反応を行った。すなわち、CC 5.0 g、PO 3.2 g、溶媒としてメチルセロソルブ 10.0 g、および触媒として樹脂 A 0.8 g を 50 ml のガラス製耐圧容器に投入した。続いて、気相部を窒素置換し、密閉して、振とうしながら 90℃ のオイルバス中で加熱した。反応の分析は、ガスクロマトグラフィー (GC) で行った。その結果、反応 12 時間で原料の CC は 89% 反応し、生成物中に占める目的物 (CC の PO 1 付加物 = α -メチル- β -(2-ヒドロキシフェノキシ) エタノール、および β -メチル- β -(2-ヒドロキシフェノキシ) エタノール) の選択率は 84% (GC エリア比) であった。

【0037】

実施例 8 ~ 14

各種条件を変更し、実施例 7 と同様に反応を行った。反応条件、および反応結果を表 1 に示す。実施例 10 において、樹脂 B はダイアイオン TSA 1200 (三菱化学社製の耐熱性アニオン交換樹脂、塩素イオン型乾燥体で使用) である。

【0038】

比較例 1 ~ 3

特公昭 54-1291 で開示されているハロゲン化第 4 アンモニウム化合物の代表的な例として、テトラメチルアンモニウムクロリドがあげられる。比較例ではこれを触媒として用い、実施例 7 と同様に各種反応を行った。反応条件、および反応結果を表 1 に示す。この結果より、各種反応において、アニオン交換樹脂に比べて目的物の反応選択率が低いことがわかった。

【0039】

【表 1】

	多価 フェノール	オキシラン 化合物	触媒	溶媒	反応条件	多価 フェノール 反応率	目的物の 反応選択率
実施例 1	CC 100 g	EO 44 g	樹脂A 14 g	EGMME 200 g	100℃ 3.5時間	88%	82%
実施例 2	CC 100 g	EO 44 g	樹脂A 14 g	トルエン 200 g	100℃ 3.5時間	94%	83%
実施例 3	CC 100 g	EO 44 g	樹脂A 14 g	トルエン 200 g	100℃ 1.5時間	77%	91%
実施例 4	HQ 100 g	EO 48 g	樹脂A 14 g	EGMME 200 g	100℃ 4.5時間	73%	69%
実施例 5	HQ 100 g	EO 48 g	樹脂A 14 g	EGMME 67 g +トルエン 133 g	100℃ 6時間	77%	73%
実施例 6	CC 100 g	EO 44 g	回収樹脂A	EGMME 200 g	100℃ 3.5時間	86%	83%
実施例 7	CC 5.0 g	PO 3.2 g	樹脂A 0.8 g	EGMME 10.0 g	90℃ 12時間	89%	84%
実施例 8	CC 5.0 g	PO 3.2 g	樹脂A 0.8 g	トルエン 10.0 g	90℃ 12時間	94%	87%
実施例 9	CC 5.0 g	PO 3.2 g	樹脂A 0.8 g	MIBK 10.0 g	90℃ 8時間	80%	89%
実施例 10	CC 5.0 g	PO 3.2 g	樹脂B 0.9 g	トルエン 10.0 g	90℃ 12時間	96%	84%
実施例 11	HQ 5.0 g	PO 3.2 g	樹脂A 0.8 g	EGMME 10.0 g	90℃ 8時間	84%	73%
実施例 12	HQ 5.0 g	PO 3.2 g	樹脂A 0.8 g	トルエン 10.0 g	90℃ 12時間	93%	74%
実施例 13	RC 5.0 g	PO 3.4 g	樹脂A 0.8 g	EGMME 10.0 g	100℃ 4時間	82%	70%
実施例 14	RC 5.0 g	PO 3.4 g	樹脂A 0.8 g	トルエン 10.0 g	100℃ 4時間	79%	76%
比較例 1	CC 5.0 g	PO 3.2 g	TMAC 0.1 g	EGMME 10.0 g	90℃ 12時間	86%	75%
比較例 2	HQ 5.0 g	PO 3.2 g	TMAC 0.1 g	EGMME 10.0 g	90℃ 8時間	78%	45%
比較例 3	RC 5.0 g	PO 3.4 g	TMAC 0.1 g	EGMME 10.0 g	100℃ 4時間	79%	46%

【0040】

(表中略号説明)

略語: CC=カテコール: HQ=ハイドロキノン: RC=レゾルシン: EO=エチレンオキシド: PO=プロピレンオキシド: TMAC=テトラメチルアンモニウムクロリド: EGMME=メチルセロソルブ

目的物の反応選択率：目的物とは、フェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類であり、ここでは多価フェノールにオキシラン化合物が 1 付加した化合物である。反応選択率は、全生成物に対する GC エリア比で表示。

反応条件：EO を用いる反応の反応時間は、EO 添加開始を 0 時間として表示。

【0041】

【発明の効果】

本発明の方法に従えば、多価フェノール類とオキシラン化合物を反応させて対応するフェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類を製造するに当たり、アニオン交換樹脂を触媒として用いることで、多価フェノール類の有効効率が高く、且つ触媒の有効効率が高く目的の化合物を製造することができる。また、溶媒を使用して反応を行い、かつ該溶媒を反応工程と、該反応工程の後で実施する再結晶工程の両工程で共通に使用することで、目的とする化合物を経済的に有利に得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多価フェノール類とオキシラン化合物を反応させてフェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類を収率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 多価フェノール類とオキシラン化合物をアニオン交換樹脂の存在下で反応させるフェノール性水酸基を有する β -フェノキシエタノール類の製造方法。アニオン交換樹脂が固体である前記記載の製造方法。反応温度が 80℃を越える前記記載の製造方法。溶媒を使用して反応させ、かつ該溶媒を反応工程と、該反応工程の後で実施する再結晶工程の両工程で共通に使用する前記記載の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2002-217744

出願人履歴情報

識別番号

[000004628]

1. 変更年月日

1991年 6月11日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名

株式会社日本触媒

2. 変更年月日

2000年12月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名

株式会社日本触媒